

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-086242

(43)Date of publication of application : 11.04.1991

(51)Int.Cl.

B01J 27/19  
B01J 27/199  
C07C 57/05  
C07C 57/055  
// C07B 61/00

(21)Application number : 01-220380

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 29.08.1989

(72)Inventor : HASHIBA HIDETO  
KURIMOTO IKUO  
AOKI YUKIO

## (54) CATALYST FOR PRODUCTION OF METHACRYLIC ACID AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the yield of production of methacrylic acid by spraying a slurry contg. specified metal compds. on an inert carrier, supporting a layer of a catalytically active material having a specified compsn. on the carrier by calcining and using the resulting catalyst for production of methacrylic acid.

CONSTITUTION: Compds. separately contg. the constituent elements of an oxide represented by formula I (where No is molybdenum, P is phosphorus, A is one or more kinds of elements selected among As, Sb, Ge, Bi, Zr and Ce, B is one or more kinds of elements selected among Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Co, Sn, Ag, Zn, Pd, Rh and Te, C is one or more kinds of elements selected among V, W and Nb, D is one or more kinds of elements selected among alkali metals, alkaline earth metals and Tl and O is oxygen) are mixed. A slurry or soln. contg. the mixture is prepd. and sprayed on an inert carrier and then this carrier is calcined to obtain a catalyst for production of methacrylic acid.

M o . P . A . B . C . D . O .

BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-86242

⑤Int.Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成3年(1991)4月11日  
 B 01 J 27/19 Z 6750-4G  
 27/199 Z 6750-4G  
 C 07 C 57/05 B 7457-4H  
 57/055 B 7457-4H  
 // C 07 B 61/00 3 0 0  
 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全15頁)

⑭発明の名称 メタクリル酸製造用触媒およびその製造方法

⑮特 願 平1-220380

⑯出 願 平1(1989)8月29日

⑰発 明 者 羽 柴 秀 人 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内  
 ⑰発 明 者 栗 本 郁 夫 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内  
 ⑰発 明 者 青 木 幸 雄 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所内  
 ⑰出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

メタクリル酸製造用触媒およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 不活性担体および該担体上に担持してなる触媒活性物質層からなるメタクリル酸製造用触媒であって、

該触媒活性物質層が、下記式(1):



(ここで、Moはモリブデン、Pはリン、Aはヒ素、アンチモン、ゲルマニウム、ビスマス、ジルコニウムおよびセレンから選ばれる少なくとも1種の元素、Bは銅、鉄、クロム、ニッケル、マンガ、コバルト、スズ、銀、亜鉛、パラジウム、ロジウムおよびテルルから選ばれる少なくとも1種の元素、Cはバナジウム、タングステンおよびニオブから選ばれる少なくとも1種の元素、Dはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を表し、a、b、c、d、e、fおよびxはそれぞれ

れMo、P、A、B、C、DおよびOの原子比を表し、a=12のとき、b=0.5~4、c=0~5、d=0~3、e=0~4、f=0.01~4であり、xはそれぞれの元素の酸化状態によって定まる数値である)で表される酸化物からなり、また

該触媒活性物質層が、上記式(1)で表される酸化物の各元素成分を含有する化合物を混合し、さらに必要に応じて加熱してスラリーまたは溶液を調製し、該スラリーまたは溶液を不活性担体に噴霧した後、焼成することによって形成したものであることを特徴とするメタクリル酸製造用触媒。

## (2) 触媒活性物質層が下記特性:

比表面積=1~20m<sup>2</sup>/g、

細孔容積=0.1~1ml/g、

細孔径分布=

1~10μmの範囲の細孔 20~70%

0.5~1μm未満の範囲の細孔 20%以下

0.1~0.5μm未満の範囲の細孔 20~70%

(全細孔容積に対する容積割合)

を有する請求項(1)に記載のメタクリル酸製造用

触媒。

(3) 請求項(1)の式(1)で表される酸化物の各元素成分を含有する化合物を混合物し、さらに必要に応じて加熱してスラリーまたは溶液を調製し、該スラリーまたは溶液を不活性担体に噴霧した後、焼成することを経験とする請求項(1)に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、メタクリル酸製造用触媒およびその製造方法に関し、詳しくはメタクロレイン、イソブチルアルデヒド、イソ酪酸あるいはこれらの混合物から気相接触酸化反応あるいは気相接触酸化脱水素反応によってメタクリル酸を製造するための酸化触媒およびこの酸化触媒の製造方法に関する。

(従来技術)

メタクロレインなどの気相接触酸化反応によってメタクリル酸を効率よく製造するために種々の改良触媒が提案されている。これら改良は、主と

も1種の金属を表す)を必須成分とする触媒を転動式造粒機で成形する方法が開示されている。しかし、この公報の実施内容を見るかぎり反応温度が高く工業触媒としては満足のいくものではない。

一方、触媒調製法に関しては、特に成型触媒の場合、強度が充分高くなく、耐摩耗性も劣るといった問題があるため、これら問題を解決するものとして担持型触媒が提案されている。例えば、特開昭52-153889号公報、特開昭53-50116号公報、特開昭57-32734号公報、特開昭56-37050号公報、特開昭60-48143号公報および特開昭59-12758号公報には、このような担持型触媒が開示されている。しかし、これら公報には、触媒活性物質の担持方法として、その前駆体を予め焼成し、粉砕してから担持させる方法などが開示されるほかは、担体の物性の特定化あるいは薬液の調製方法が開示されていない。

メタクロレイン、イソブチルアルデヒドまたはイソ酪酸、あるいはこれらの2種以上の混合物の気相接触酸化反応あるいは気相接触酸化脱水素反

して触媒を構成する成分およびその比率の選択にかかわるものであるが、なかには触媒物性の特定化や触媒調製法に関するものもある。

触媒自体の比表面積、細孔容積、細孔径などの触媒物性についての提案はいくつかあるものの、得られる触媒はその性能面において不十分であり、いまだ満足すべき水準にあるものは見出されていない。

例えば、特開昭49-116022号公報および特開昭50-37710号公報には、触媒比表面積は、それぞれ、 $0.01 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ および $0.01 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましいと記載されている。しかし、比表面積を上記範囲に特定した触媒でも、反応温度が高かったり、あるいはメタクリル酸の選択率が低く、工業的に必ずしも満足のいくものではない。

比表面積と細孔容積とに関するものとして、特開昭54-13876号公報には、比表面積を $4 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積を $0.08 \sim 0.5 \text{ ml/g}$ とし、リン、モリブデンおよびX(ここで、Xはタリウム、周期律表ⅠA族およびⅠⅠ族金属のなかから選ばれる少なくとも

1種)によりメタクリル酸を製造する反応は発熱量が著しく大きい発熱反応であり、触媒活性物質層における蓄熱が大きい。特にホットスポットと呼ばれる局部的異常高温部では過度の酸化反応により収率が低下するのみならず、熱負荷による触媒の劣化によって触媒寿命が短くなるという問題が生じる。従って、触媒活性物質層における蓄熱を低減せしめ生成メタクリル酸の逐次反応を押さえることがメタクリル酸を高収率、高選択率で製造するために望ましいことである。このためには、触媒活性物質層の薄層化が必要であるが、従来のメタクリル酸製造用触媒の調製に用いられてきた含浸担持法や浸漬担持法によっては、触媒活性物質層を不活性担体に形成することが困難であったり、あるいは形成しても簡単に剝離してしまうという問題がある。

また、メタクリル酸製造用触媒としては、その工業的実施に際しては、触媒強度などが問題となり、耐摩耗性、耐剝離性などに優れた触媒が望ましい。しかし、従来の含浸担持法や浸漬担持法に

よって強固な触媒活性物質層を形成することが困難であり、工業的に満足のいくメタクリル酸製造用触媒は得られていない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の一つの目的は、メタクリル酸を高収率、かつ高選択率で生成するメタクリル酸製造用触媒を提供することである。

本発明の他の目的は、メタクリル酸生成反応における蓄熱を低減し、生成メタクリル酸の逐次反応を抑えるとともに熱負荷による劣化を防止したメタクリル酸製造用触媒を提供することである。

本発明の他の目的は、耐摩耗性、耐剝離性などの機械的強度に優れ工業的実施に好適なメタクリル酸製造用触媒を提供することである。

本発明の他の目的は、上記メタクリル酸製造用触媒を再現性よく、かつ効率よく製造する方法を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らの研究によれば、(1)不活性担体に特定の触媒活性物質層を担持し、しかもこの触媒

活性物質層を薄層化すること、(2)不活性担体への触媒活性物質層の担持およびこの触媒活性物質層の薄層化は従来のメタクリル酸製造用触媒の調製に用いられてきた含浸担持法や浸漬担持法に代わる新規な焼付担持法によって達成できること、

(3)この焼付担持法によれば特定範囲の比表面積、細孔容積および細孔径を有する触媒活性物質層が得られ、このような特定な比表面積、細孔容積および細孔径を有する触媒を使用するとメタクリル酸を高収率、かつ高選択率で製造できることなどを知り、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、不活性担体および該担体上に担持してなる触媒活性物質層からなるメタクリル酸製造用触媒であって、

該触媒活性物質層が下記式(1)：



(ここで、Moはモリブデン、Pはリン、Aはヒ素、アンチモン、ゲルマニウム、ビスマス、ジルコニウムおよびセレンから選ばれる少なくとも1

種の元素、Bは銅、鉄、クロム、ニッケル、マンガン、コバルト、スズ、銀、亜鉛、パラジウム、ロジウムおよびテルルから選ばれる少なくとも1種の元素、Cはバナジウム、タングステンおよびニオブから選ばれる少なくとも1種の元素、Dはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を表し、a、b、c、d、e、fおよびxはそれぞれMo、P、A、B、C、DおよびOの原子比を表し、a=12のとき、b=0.5~4、c=0~5、d=0~3、e=0~4、f=0.01~4であり、xはそれぞれの元素の酸化状態によって定まる数値である)で表される酸化物からなり、また

該触媒活性物質層が、上記式(1)によって表される酸化物の各元素成分を含有する化合物を混合し、さらに必要に応じて加熱してスラリーまたは溶液を調製し、該スラリーまたは溶液を不活性担体に噴霧した後、焼成することによって形成したものであることを特徴とするメタクリル酸製造用触媒に関する。

さらに、本発明は、上記式(1)によって表される酸化物の各元素成分を含有する化合物を混合し、さらに必要に応じて加熱してスラリーまたは溶液を調製し、該スラリーまたは溶液を不活性担体に噴霧した後、焼成することを特徴とする上記メタクリル酸製造用触媒の製造方法に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のメタクリル酸製造用触媒は、不活性担体とこの担体上に担持せしめた触媒活性物質層とからなる。不活性担体としては、炭化ケイ素、シリカ、 $\alpha$ -アルミナ、シリカ-アルミナ、チタニア、その他耐火物など一般に使用されている公知のものを使用することができる。不活性担体の形状については特に制限はなく、球状、ペレット状あるいはリング状などいずれでもよい。特に、直径が3~10mm程度の球状担体、外径が3~10mm程度で長さが外径の0.3~1.7倍程度のペレット状担体あるいはリング状担体が好適に使用される。

上記触媒活性物質層は前記式(1)で表される酸化物からなる。この触媒活性物質層は、触媒の出

発原料としての、前記式(1)の酸化物の元素成分、Mo、P、A、B、CまたはDを含有する化合物を混合し、さらに必要に応じて加熱してスラリーまたは溶液を調製し、このスラリーまたは溶液を不活性担体に噴霧した後、焼成することによって形成される(以下、この触媒活性物質層の形成法を「焼付担持法」という)。

触媒の出発原料としての上記各元素成分を含有する化合物には特に制限はなく、各元素成分を含有する、酸化物あるいは焼成によって酸化物を生成する化合物であればいずれも使用することができる。焼成によって酸化物を生成する化合物としては、例えば水酸化物、金属酸、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酢酸塩、ギ酸塩などを挙げることができる。

例えば、モリブデン含有化合物の具体例としては、三酸化モリブデン、パラモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸、リンモリブデン酸、リンバナドモリブデン酸などを挙げることができる。リン含有化合物の具体例としては、オルトリン酸、

メタリン酸、亜リン酸、リン酸第1アンモニウム、リン酸第2アンモニウムなどを挙げることができる。

なお、上記元素成分を2以上含有する化合物も使用することができる。

本発明の焼付担持法によれば、まず上記各元素成分を含有する化合物を媒体に添加、混合し、さらに必要に応じて加熱してスラリーまたは溶液を調製する。上記媒体としては、通常、水を使用するが、アルコール、アセトンなどの有機溶剤も使用することができる。

上記スラリーまたは溶液には、触媒活性物質層の比表面積、細孔容積および細孔径分布を再現性よく制御するために、あるいは粉体結合剤として硝酸アンモニウム、セルロース、デンプン、ポリビニルアルコール、ステアリン酸などを添加してもよく、また触媒の粉化度を小さくするためにウイスキーやガラス繊維なども添加することができる。

なお、上記スラリーまたは溶液はそのまま使用

することができるが、一旦このスラリーまたは溶液を濃縮、乾固した後、乾燥、焼成、粉碎して得た粉体を再度水に分散または溶解させて使用することもできる。

上記スラリーまたは溶液における触媒の出発原料などの固形分濃度は通常50~500g/lである。

本発明の焼付担持法によれば、次に上記スラリーまたは溶液を不活性担体に噴霧して担持層を形成する。この担持層の形成は、例えば外部から加熱可能な回転炉中で行うのが好ましい。すなわち、100~400℃、好ましくは100~250℃に保持した回転炉中に不活性担体を入れて、この温度に不活性担体を予熱した後、回転炉を回転させながら噴霧器などの手段によりスラリーを不活性担体に噴霧して均一な厚みの担持層を形成する。

本発明の焼付担持法によれば、最後に、上記担持層を、必要に応じて乾燥した後、200~600℃、好ましくは300~500℃で空気気流中ないしは窒素気流中で焼成して、前記式(1)で表される酸化物からなる触媒活性物質層を形成する。

上記焼成後の不活性担体への触媒活性物質の担持量は、通常、担体100ml当たり5~100gであり、特に10~50gの範囲が好適である。5g未満では触媒活性物質層が薄すぎて触媒活性が低下し、一方100gを超えると触媒活性物質層が厚くなって本発明の目的とする薄層化を達成することができない。

上記のようにして得られるメタクリル酸製造用触媒のうち、特に触媒活性物質層の比表面積、細孔容積および細孔径分布が下記特定範囲にある触媒が好適である。

比表面積 =  $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$

細孔容積 =  $0.1 \sim 1 \text{ ml/g}$

細孔径分布 =

$1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の細孔 20~70%

$0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 未満の範囲の細孔 20%以下

$0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 未満の範囲の細孔 20~70%

本発明における触媒活性物質層の比表面積は、全自動表面積測定装置4-ソープ(湯浅アイオニクス(株)製)によって測定したものであり、 $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $3 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が

1m<sup>2</sup>/g未満では触媒活性が低すぎ、一方10m<sup>2</sup>/gを超えるとメタクリル酸の選択率が低下するため好ましくない。

細孔容積は、水銀圧入式ポロシメーター（オートボア9200型、島津製作所（株）製）を用いて求めたものであり、0.1~1ml/g、好ましくは0.2~0.8ml/gである。細孔容積が0.1ml/g未満では、触媒活性が低すぎ、一方1ml/gを超えるとメタクリル酸の選択率が低下するのみならず、耐摩耗性、耐剥離性といった機械的強度の面からも好ましくない。

細孔径分布は、上記細孔容積の測定に使用したと同じ水銀圧入式ポロシメーターを用いて求めた。1~10μmの範囲の細孔径を有する細孔が占める容積は、全細孔容積の20~70%、好ましくは25~50%であり、0.5~1μm未満の範囲の細孔径を有する細孔が占める容積は、全細孔容積の20%以下、好ましくは15%以下であり、また0.1~0.5μm未満の範囲の細孔径を有する細孔が占める容積は、全細孔容積の20~70%、好ましくは40~65%である。

酸、あるいはこれらの混合物を気相酸化してメタクリル酸を製造する場合、その実施に關しての装置、条件などについては特に制限はない。すなわち、反応条件についていえば、気相接触酸化または気相接触酸化脱水素反応によるメタクリル酸の製造に一般に用いられている条件下で実施することができる。

例えば、1~10容量%のメタクロレイン、イソブチルアルデヒドまたはイソ酪酸といった原料化合物、この原料化合物に対し容量比で1~10倍の範囲の分子状酸素、および希釈剤としての不活性ガス、例えば窒素、炭酸ガス、水蒸気（特に、水蒸気の使用は副生成物の生成をおさえ、目的生成物の収率向上に有利である）などからなる混合ガスを20~400℃の温度範囲で常圧~10気圧の圧力下に100~5,000hr<sup>-1</sup>（STP）の空間速度で本発明のメタクリル酸製造用触媒に接触させればよい。

なお、原料化合物としてメタクロレインを使用する場合、メタクロレインは必ずしも純粋である必要はなく、イソブチレンまたはターシャリーブ

通常、細孔径が小さい細孔は、比表面積や細孔容積への寄与は大きい、メタクリル酸製造の活性や選択率の点から細孔径の小さい細孔の割合が大きくなるだけでは不十分であり、1~10μmという比較的大きい径の細孔が共存することによって触媒性能も向上するのである。

すなわち、触媒活性物質層の比表面積、細孔容積および細孔径分布を同時に上記特定範囲に調整することによって、本発明の目的が一段と効果的に達成されるのである。

本発明の焼付担持法によれば、このような特定範囲の比表面積、細孔容積および細孔径分布を有する触媒活性物質層を容易に形成することができる。さらに、本発明の焼付担持法によれば、このような特定範囲の比表面積、細孔容積および細孔径分布を有する触媒活性物質層を再現性よく形成できることから、性能の均一な触媒の製造が可能となる。

本発明のメタクリル酸製造用触媒を用いて、メタクロレイン、イソブチルアルデヒドまたはイソ

タノールを接触的に反応させて得られるメタクロレイン含有ガスも使用することができる。このようなメタクロレイン含有ガスの使用は工業的プロセスにおいては特に推奨されるものである。

#### （発明の効果）

本発明のメタクリル酸製造用触媒は、前記の通り、特定の組成を有する触媒活性物質層を不活性担体に焼付担持法によって形成したものであるから、高い活性を有し、メタクリル酸を高収率、かつ高選択率で製造することが可能となる。特に、触媒活性物質層の比表面積、細孔容積および細孔径分布を同時に特定範囲に調整することによって一段と高収率、かつ高選択率でメタクリル酸を製造することが可能となる。

本発明のメタクリル酸製造用触媒において、触媒活性物質層は疎層化してあるため、メタクリル酸生成反応時の蓄熱を低減することができ、これによって生成メタクリル酸の逐次反応を抑え、触媒の熱負荷による劣化を防止することができる。

本発明のメタクリル酸製造用触媒においては、

触媒活性物質層は焼付担持法によって形成されているため、不活性担体に強固に担持されており、高い機械的強度を有し、耐剥離性に優れていることから工業的実施に充分満足のものである。

本発明のメタクリル酸製造用触媒は、長時間その優れた性能を発揮し、長時間使用後も反応温度を著しく上げることなく、反応開始時と同程度の高収率および高選択率を得ることができる。

本発明の触媒製造法は、簡単であり、また高い再現性をもって触媒を製造することを可能とする。すなわち、触媒性能が均一なメタクリル酸製造用触媒が生産可能となり、この優れた再現性の故に工業的に極めて優れた触媒製造法といえることができる。

#### (実施例)

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、転化率、選択率および単流収率は以下の通り定義される。

転化率(%) =

$$\frac{\text{反応した原料化合物のモル数}}{\text{供給した原料化合物のモル数}} \times 100$$

選択率(%) =

$$\frac{\text{生成したメタクリル酸のモル数}}{\text{反応した原料化合物のモル数}} \times 100$$

単流収率(%) =

$$\frac{\text{生成したメタクリル酸のモル数}}{\text{供給した原料化合物のモル数}} \times 100$$

#### 実施例 1

加熱したイオン交換水40gにバラモリブデン酸アンモニウム8,830gとメタバナジン酸アンモニウム531.4gを加えて攪拌し、溶解した。

この溶液に亜ヒ酸123.7gとリン酸(85重量%) 523.8gとを加え、次いで硝酸(比重1.38) 4gと硝酸セシウム812.3gとを5gイオン交換水に溶解した溶液を加えて、加熱攪拌してスラリーを得た(これをスラリー(A)という)。

炭化ケイ素からなるリング状担体(外径6.0mm、貫通孔内径3.0mm、長さ5.0mm) 1,600mlを、外部から加熱できる内容積20gのステンレス製ドラム

に入れ、120~200℃に予熱しておいて、ドラムを回転させながらスラリー(A)を担体上に噴霧して担持層を形成した。

この担持層を形成した担体を空気流通下400℃で3時間焼成して触媒活性物質層を形成し、触媒(1-1)を得た。

この触媒の触媒活性物質層の組成(酸素を除く、以下同じ)は、原子比で



であり、触媒活性物質の担持量(酸化物として、以下同じ)は担体100ml当り20gであった。

#### 実施例 2

炭化ケイ素からなる球状担体(直径6.0mm) 1,600mlをはかりとり、これにスラリー(A)を実施例1と同様に焼付担持法により担持して触媒(1-2)を得た。

この触媒の触媒活性物質層の組成は実施例1と同じであり、触媒活性物質の担持量は担体100ml当り20gであった。

#### 実施例 3

比表面積が0.3m<sup>2</sup>/gであるポーラスなシリカーアルミナからなるリング状担体1,600mlをはかりとり、これにスラリー(A)を実施例1と同様に焼付担持法により担持して触媒(1-3)を得た。

この触媒の触媒活性物質層の組成は実施例1と同じであり、触媒活性物質の担持量は担体100ml当り20gであった。

#### 実施例 4

比表面積が0.3m<sup>2</sup>/gであるポーラスなシリカーアルミナからなる球状担体(直径6.0mm) 1,600mlをはかりとり、これにスラリー(A)を実施例1と同様に焼付担持法により担持して触媒(1-4)を得た。

この触媒の触媒活性物質層の組成は実施例1と同じであり、触媒活性物質の担持量は担体100ml当り20gであった。

#### 実施例 5

比表面積が0.3m<sup>2</sup>/gであるポーラスなα-アルミナからなるリング状担体(外径6.0mm、貫通孔内径3.0mm、長さ5.0mm) 1,600mlをはかりとり、これにスラリー(A)を実施例1と同様に焼付担持法により

担持してして触媒(1-5)を得た。

この触媒の触媒活性物質層の組成は実施例1と同じであり、触媒活性物質の担持量は担体100mg当たり20gであった。

#### 実施例6

比表面積が0.3m<sup>2</sup>/gであるポーラスな $\alpha$ -アルミナからなる球状担体(直径6.0mm)1,600mgをはかりとり、これにスラリー(A)を実施例1と同様に焼付担持法により担持して触媒(1-6)を得た。

この触媒の触媒活性物質層の組成は実施例1と同じであり、触媒活性物質の担持量は担体100mg当たり20gであった。

#### 比較例1

実施例1で使用したと同じ炭化ケイ素からなるリング状担体(直径6.0mm、貫通孔内径3.0mm、長さ5.0mm)1,600mgをはかりとり、所定量のスラリー(A)中に浸漬した後、スラリー(A)を加熱、濃縮、乾固して担体上に担持せしめようとしたが、担持層が担体から次々にはがれ落ちてしまい触媒を得ることができなかった。

実施例4で使用したと同じポーラスなシリカ-アルミナからなる球状担体(直径6.0mm)1,600mgをはかりとり、比較例3と同様にしてスラリー(A)を担体に担持せしめて触媒(1-8)を得た。

この触媒の触媒活性物質層の組成は実施例1と同じであり、触媒活性物質の担持量は担体100mg当たり20gであった。

#### 比較例5

実施例5で使用したと同じポーラスな $\alpha$ -アルミナからなるリング状担体(直径6.0mm、貫通孔内径3.0mm、長さ5.0mm)1,600mgをはかりとり、比較例3と同様にしてスラリー(A)を担体に担持せしめて触媒(1-9)を得た。

この触媒の触媒活性物質層の組成は実施例1と同じであり、触媒活性物質の酸化物の担持量は担体100mg当たり20gであった。

#### 比較例6

実施例6で使用したと同じポーラスな $\alpha$ -アルミナからなる球状担体(直径6.0mm)1,600mgをはかりとり、比較例3と同様にしてスラリー(A)を担

#### 比較例2

実施例2で使用したと同じ炭化ケイ素からなる球状担体(直径6.0mm)1,600mgをはかりとり、比較例1と同様にして所定量のスラリー(A)中に浸漬した後、スラリー(A)を加熱、濃縮、乾固してスラリー(A)を担体上に担持せしめようとしたが、担持層が担体から次々にはがれ落ちてしまい触媒を得ることができなかった。

#### 比較例3

実施例3で使用したと同じポーラスなシリカ-アルミナからなるリング状担体(直径6.0mm、貫通孔内径3.0mm、長さ5.0mm)1,600mgをはかりとり、所定量のスラリー(A)中に浸漬した後、スラリー(A)を加熱、濃縮、乾固して担体に担持せしめ、その後実施例1と同様にして焼成して触媒(1-7)を得た。

この触媒の触媒活性物質層の組成は実施例1と同じであり、触媒活性物質の担持量は担体100mg当たり20gであった。

#### 比較例4

体に担持せしめて触媒(1-10)を得た。

この触媒の触媒活性成分の組成は実施例1と同じであり、触媒活性成分の酸化物の担持量は担体100mg当たり20gであった。

#### 実施例7

実施例1～6、比較例3～6で得られた触媒(1-1)～(1-10)各々1,500mgを25.4mm $\phi$ の鋼鉄製反応器に充填した。この反応器に、イソブチレンをモリブデン、コバルト、タングステン、鉄酸化物多元系触媒の存在下に340℃で接触気相酸化して得られる下記平均組成を有する混合ガスを導入し、空間速度1,200hr<sup>-1</sup>で酸化反応を行った。

(混合ガスの平均組成)(容積%)

メタクロレイン	3.5
イソブチレン	0.04
メタクリル酸+酢酸	0.24
水蒸気	20
酸素	9.0
その他	67.2

(窒素、炭酸ガスを主体



とする不活性ガス)

結果を表1に示す。(以下余白)

表 1

	担体			触媒 調製法	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	細孔容積 ( $\text{ml/g}$ )	細孔径分布*2			反応温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	マイクロレン 転化率 (%)	マイクロ酸 選択率 (%)	単流収率 (%)
	種類	粒径(mm)*1	形状				A	B	C				
実施例 1	S i C	6×3×5	リング	焼付*4	7.4	0.354	43	5	50	300	89.2	87.1	77.7
2	同上	6	球	同上	7.2	0.357	42	8	48	300	88.1	86.8	76.5
3	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6×3×5	リング	同上	7.4	0.412	30	13	54	300	90.1	86.3	77.8
4	同上	6	球	同上	7.0	0.419	32	12	53	300	88.7	86.1	76.4
5	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6×3×5	リング	同上	9.2	0.288	31	7	60	300	89.8	86.4	77.6
6	同上	6	球	同上	8.6	0.297	41	3	54	300	88.3	85.9	75.8
比較例 1	S i C	6×3×5	リング	浸漬*5	*3								
2	同上	6	球	同上	*3								
3	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6×3×5	リング	同上	6.0	0.584	3	39	54	300	86.9	84.5	73.4
4	同上	6	球	同上	5.5	0.576	3	44	49	300	86.0	84.2	72.4
5	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6×3×5	リング	同上	5.8	0.608	70	23	5	300	88.8	84.7	75.2
6	同上	6	球	同上	5.2	0.504	73	20	4	300	88.2	84.3	74.4

\*1 リング＝外径×貫通孔内径×長さ、球＝直径

\*2 A: 1～10 $\mu\text{m}$ の範囲の細孔径を有する細孔が占める容積の全細孔容積に対する割合(%)B: 0.5～1 $\mu\text{m}$ 未満の範囲の細孔径を有する細孔が占める容積の全細孔容積に対する割合(%)C: 0.1～0.5 $\mu\text{m}$ 未満の範囲の細孔径を有する細孔が占める容積の全細孔容積に対する割合(%)

\*3 触媒を調製できなかった。

\*4 焼付担持法

\*5 浸漬担持法

表1の結果から、次のことが理解される。

炭化ケイ素などの不活性担体を使用した場合、浸漬担持法によっては、触媒担持層が担体からはがれ落ちるため触媒を調製することができない。焼付担持法によってのみ触媒を調製することができる。

ポーラスな不活性担体の場合、浸漬担持法によって触媒を調製可能であるが、この浸漬担持法によって得られる触媒は、焼付担持法によって得られた本発明の触媒に比較して、メタクリル酸選択率、単流収率がともに劣っている。

#### 実施例8

実施例1で調製したと同じスラリー(A)を調製し、2等分した。

2等分した一方のスラリー(A)を用いて、実施例3と同様の焼付担持法により4バッチの触媒(11-1)～(11-4)を調製した。同様に、他方のスラリー(A)を用いて、比較例3と同様の浸漬担持法により4バッチの触媒(11-5)～(11-8)を調製した。

上記触媒(11-1)～(11-8)において、触媒活性物

質の担持量はいずれも担体100g当たり20gであった。

上記触媒(11-1)～(11-8)各々を用い、実施例7と同様にして酸化反応を行った。

結果を表2に示す。(以下余白)

表2

	触媒調製法	バッチNo.	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (ml/g)	細孔径分布*2			反応温度 (℃)	マクロレイン 転化率 (%)	マクリル酸 選択率 (%)	単流収率 (%)
					A	B	C				
触媒11-1	焼付*4	1	7.2	0.413	31	13	54	300	90.0	86.5	77.9
11-2	同上	2	7.0	0.410	31	11	55	300	89.9	86.3	77.6
11-3	同上	3	7.3	0.416	33	12	52	300	90.3	86.3	77.9
11-4	同上	4	6.9	0.410	32	14	51	300	89.5	86.0	77.0
11-5	浸漬*5	1	7.0	0.603	3	35	59	300	89.4	83.3	74.8
11-6	同上	2	6.5	0.551	4	47	47	300	87.0	84.3	73.3
11-7	同上	3	6.9	0.600	3	41	53	300	89.8	83.5	75.0
11-8	同上	4	6.2	0.513	6	44	47	300	85.8	84.0	72.1

\*2、\*4、\*5 表1と同じ

表2の結果から次のことが理解される。

焼付担持法により調製した触媒は、比表面積、細孔容積、細孔径分布の物性値の振れ幅が小さく、また触媒性能の点においても高活性であり、しかもその振れ幅が小さい。すなわち、焼付担持法によれば再現性よく触媒を調製することができる。

これに対し、浸漬担持法により調製した触媒は、同一条件下にて調製したにも拘らず物性値の振れ幅が大きく、従って触媒性能の点でも振れ幅が大きい。

#### 実施例 9

モリブデン酸アンモニウム4,770gを18ℓの水に溶解した。

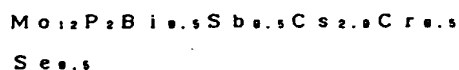
別に、85%オルトリン酸259.6gを1,350ℓの水で希釈し、これに硝酸銅163.3gおよび亜ヒ酸111.4gを溶解し、上記モリブデン酸アンモニウム水溶液に加え、加熱しながら充分攪拌し熟成を行った。

また別に、85%オルトリン酸259.6gを1,350mlの水で希釈し、これに五酸化バナジウム204.8gを加え、加熱攪拌しながら水分を蒸発させてゆくと黄

を加え、さらに硝酸ビスマス582.6gと五酸化アンチモン194.3gを粉体のまま加え、最後に無水クロム酸120.1gと二酸化セレン133.2gとを水3.6ℓに溶解した水溶液を加えてスラリー(C)を得た。

このスラリー(C)を用い、実施例2と同様にして焼付担持を行い触媒(IV-1)を得た。

この触媒(IV-1)の触媒活性物質層の組成は原子比で



であり、触媒成分物質の担持量は担体100ml当たり20gであった。

#### 比較例 8

スラリー(C)を用い、比較例2と同様に浸漬担持法により触媒調製を行ったが、担持層が次々と担体からはがれ落ちて触媒を得ることができなかった。

#### 実施例 11

三酸化モリブデン4,802g、五酸化バナジウム252.8g、酸化銅44.2g、酸化鉄44.4g、酸化スズ41.9

色の錯体を得られた。この錯体を上記リン、モリブデン、銅およびヒ素の反応沈澱物に加え、最後に水酸化カリウム126.3gを水1,350mlに溶解した溶液を加えスラリー(B)を調製した。

このスラリー(B)を用い、実施例5と同様にして焼付担持を行い触媒(III-1)を調製した。

この触媒(III-1)の触媒活性物質層の組成は原子比で



であり、触媒活性物質の担持量は担体100ml当たり20gであった。

#### 比較例 7

スラリー(B)を用い、比較例5と同様にして触媒(III-2)を調製した。

この触媒(III-2)における触媒活性物質の担持量は担体100ml当たり20gであった。

#### 実施例 10

モリブデン酸アンモニウム5,088gを純水10ℓに溶解した水溶液に85%リン酸553.8gを加え、次いで硝酸セシウム936.2gを水3.6ℓに溶解した水溶液

gおよび85%オルトリン酸320.5gをイオン交換水40ℓに分散した。これを約3時間加熱攪拌した後、水酸化カリウム15.6gを添加し、さらに約3時間煮沸下還流してスラリー(D)を調製した。

このスラリー(D)を用い、実施例1と同様にして焼付担持を行い触媒(V-1)を得た。

この触媒(V-1)の触媒活性物質層の組成は原子比で



であり、触媒活性物質の担持量は担体100ml当たり20gであった。

#### 比較例 9

スラリー(D)を用い、比較例1と同様に浸漬担持法により触媒を調製したが、担持層が次々にはがれ落ちてしまい触媒を得ることができなかった。

#### 実施例 12

実施例1において、触媒調製規模を半分にし、硝酸セシウムの代わりに硝酸バリウム272.3gを使用する以外は実施例1と同様にしてスラリー(E)を調製した。

このスラリー(E)を用いて、実施例6と同様に焼付担持法により触媒(VI-1)を得た。

この触媒の触媒活性物質層の組成は原子比で



であり、触媒活性物質の担持量は担体100mg当り20gであった。

#### 比較例10

スラリー(E)を用い、比較例6と同様に浸漬担持法により触媒(VI-2)を調製した。

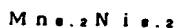
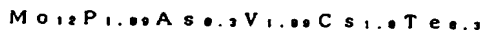
この触媒(VI-2)の触媒活性物質の組成は実施例12と同じであり、触媒活性物質の担持量は担体100mg当り20gであった。

#### 実施例13

実施例1において、硝酸セシウム812.3gとともに酸化ゲルマニウム130.7g、硝酸ジルコニウム22.7gおよび硝酸コバルト121.3gを添加した以外は実施例1と同様にしてスラリー(F)を調製した。

このスラリー(F)を用い、実施例5と同様に焼付担持法により触媒(VII-1)を調製した。

この触媒(VII-1)の触媒活性物質層の組成は原子



であり、触媒活性物質の担持量は担体100mg当り20gであった。

#### 比較例12

スラリー(G)を用い、比較例4と同様の浸漬担持法により触媒(VIII-2)を調製した。

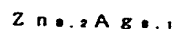
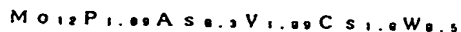
この触媒(VIII-2)の触媒活性物質の担持量は担体100mg当り20gであった。

#### 実施例15

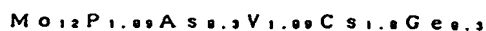
実施例1において、硝酸セシウム812.3gとともにタングステン酸アンモニウム562.8g、硝酸亜鉛247.9gおよび硝酸銀70.8gを添加した以外は実施例1と同様にしてスラリー(H)を調製した。

このスラリー(H)を用い、実施例3と同様の焼付担持法により触媒(IX-1)を調製した。

この触媒(IX-1)の触媒活性物質層の組成は原子比で



比で



であり、触媒活性物質の担持量は担体100mg当り20gであった。

#### 比較例11

スラリー(F)を用い、比較例5と同様に浸漬担持法により触媒(VII-2)を調製した。

この触媒(VII-2)の触媒活性物質の組成は実施例13と同じであり、触媒活性物質の担持量は担体100mg当り20gであった。

#### 実施例14

実施例1において、硝酸セシウム812.3gとともに二酸化テルル199.5g、硝酸マンガナ239.2gおよび硝酸ニッケル242.3gを添加した以外は実施例1と同様にしてスラリー(G)を調製した。

このスラリー(G)を用い、実施例4と同じ焼付担持法により触媒(VIII-1)を得た。

この触媒(VIII-1)の触媒活性物質層の組成は原子比で

であり、触媒活性物質の担持量は担体100mg当り20gであった。

#### 比較例13

スラリー(H)を用い、比較例3と同様に浸漬担持法により触媒(IX-2)を調製した。

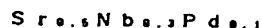
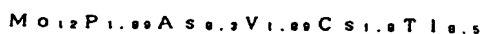
この触媒(IX-2)の触媒活性物質の担持量は担体100mg当り20gであった。

#### 実施例16

実施例1において、硝酸セシウム812.3gとともに硝酸タリウム555.0g、五酸化ニオブ166.1g、硝酸ストロンチウム441.0gおよび硝酸パラジウム96.0gを添加した以外は実施例1と同様にしてスラリー(I)を調製した。

このスラリー(I)を用い、実施例2と同様にして焼付担持を行い触媒(X-1)を調製した。

この触媒(X-1)の触媒活性物質層の組成は原子比で



であり、触媒活性物質の担持量は担体100mg当り20gであった。

0gであった。

#### 比較例 14

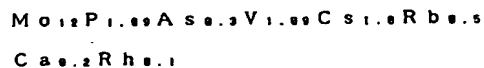
スラリー(I)を用い、比較例2と同様にして浸漬担持を行い触媒調製を試みたが担持層が次ぎ次ぎにはがれ落ちて触媒を得ることができなかった。

#### 実施例 17

実施例1において、硝酸セシウム812.3gとともに硝酸ルビジウム307.2g、硝酸カルシウム196.8gおよび硝酸ロジウム135.4gを添加した以外は実施例1と同様にしてスラリー(J)を得た。

このスラリー(J)を用い、実施例1と同様に焼付担持を行い触媒(XI-1)を得た。

この触媒(XI-1)の触媒活性物質層の組成は原子比で



であり、触媒活性物質の担持量は担体100mg当たり20gであった。

#### 比較例 15

スラリー(J)を用い、比較例1と同様にして浸漬

当たり20gであった。

#### 実施例 19

実施例9～18および比較例7～16で得た触媒を用いて実施例7と同様に酸化反応を行った。

結果を表3に示す。(以下余白)

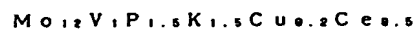
担持を試みたが担持層が次ぎ次ぎとはがれ落ちて目的とする触媒を得ることができなかった。

#### 実施例 18

三酸化モリブデン4,320g、五酸化バナジウム227.4gおよび85%オルトリン酸432.5gを水15gに加え、24時間加熱還流した。そこへ粉末状の酸化セリウム215.1g、硝酸カリウム379.2gおよび粉末状酸化銅39.8gを加えてスラリー(K)を調製した。

このスラリー(K)を用い、実施例6と同様にして焼付担持を行い触媒(XII-1)を得た。

この触媒(XII-1)の触媒活性物質層の組成は原子比で



であり、触媒活性物質の担持量は担体100mg当たり20gであった。

#### 比較例 16

スラリー(K)を用い、比較例6と同様にして浸漬担持を行い触媒(XII-2)を得た。

この触媒の触媒活性物質層の組成は実施例18と同じであり、触媒活性物質の担持量は担体100mg

表 3

	触媒の種類	担体の種類 (形状)	触媒調製法	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	細孔容積 ( $\text{ml/g}$ )	細孔径分布*2			反応温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	マクロレイン 転化率 (%)	マクロレイン 選択率 (%)	単流収率 (%)
						A	B	C				
実施例9	III-1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (リング)	焼付*4	8.4	0.278	33	5	60	310	87.5	84.0	73.5
比較例7	III-2	同上 (リング)	浸漬*5	5.1	0.575	65	29	4	310	86.7	82.5	71.5
実施例10	IV-1	SiC (球)	焼付	5.9	0.290	36	12	50	310	84.3	80.9	68.2
比較例8	IV-2	同上 (球)	浸漬	*3								
実施例11	V-1	SiC (リング)	焼付	7.3	0.310	46	3	48	320	85.9	79.5	68.3
比較例9	V-2	SiC (リング)	浸漬	*3								
実施例12	VI-1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (球)	焼付	9.7	0.320	40	8	49	300	89.3	86.6	77.3
比較例10	VI-2	同上 (球)	浸漬	5.3	0.550	68	25	4	300	89.3	85.0	75.9
実施例13	VII-1	同上 (リング)	焼付	8.0	0.281	36	6	54	300	88.5	81.9	72.5
比較例11	VII-2	同上 (リング)	浸漬	5.0	0.613	62	27	7	300	87.4	79.6	69.6
実施例14	VIII-1	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (球)	焼付	6.5	0.414	31	11	55	300	86.0	85.7	73.7
比較例12	VIII-2	同上 (球)	浸漬	5.0	0.574	8	40	48	300	82.7	83.8	69.3

\*2、\*3、\*4、\*5 表1と同じ

表 3 (続)

	触媒の種類	担体の種類 (形状)	触媒調製法	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	細孔容積 ( $\text{ml/g}$ )	細孔径分布*2			反応温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	マクロレイン 転化率 (%)	マクロレイン 選択率 (%)	単流収率 (%)
						A	B	C				
実施例15	IX-1	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (リング)	焼付*4	7.1	0.381	34	13	50	300	87.5	85.5	74.8
比較例13	IX-2	同上 (リング)	浸漬*5	5.5	0.533	4	43	50	300	84.1	83.5	70.2
実施例16	X-1	SiC (球)	焼付	6.6	0.312	40	10	47	310	85.2	81.5	69.4
比較例14	X-2	同上 (リング)	浸漬	*3								
実施例17	XI-1	同上 (リング)	焼付	7.6	0.339	39	7	51	310	85.3	81.6	69.6
比較例15	XI-2	同上 (リング)	浸漬	*3								
実施例18	XII-1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (球)	焼付	8.4	0.291	42	5	50	290	92.7	81.1	75.2
比較例16	XII-2	同上 (球)	浸漬	5.0	0.493	70	23	3	290	92.3	79.2	73.1

\*2、\*3、\*4、\*5 表1と同じ

## 実施例 20

実施例 3 で得られた触媒(1-3)を用い、実施例 7 と同一条件下にて4,000時間の連続反応を行った。反応開始温度は300℃としたが、4,000時間後反応開始時とはほぼ同一のメタクロレイン転化率を得るには、反応温度は6℃挙げるだけで充分であった。4,000時間後の反応結果は、反応温度306℃、メタクロレイン転化率88.7%、メタクリル酸選択率86.7%であった。

## 実施例 21

実施例 3 で得た触媒(1-3)を用いてイソブチルアルデヒドの酸化脱水素反応を行った。

すなわち、触媒(1-3)1,500gを直径25.4mmの鋼鉄製反応管に充填し、イソブチルアルデヒド:酸素:水蒸気:窒素=5.0:12.5:10.0:72.5(容量比)の混合ガスを空間速度800hr<sup>-1</sup>で導入し、温度290℃で反応を行った。

結果を表 4 に示す。

## 比較例 17

実施例 21 において、触媒(1-3)の代わりに比較

例 3 で得た触媒(1-7)を使用した以外は実施例 21 と同様にしてイソブチルアルデヒドの酸化脱水素反応を行った。

結果を表 4 に示す。

## 実施例 22

実施例 3 で得た触媒(1-3)を用いてイソ酪酸の酸化脱水素反応を行った。

すなわち、触媒(1-3)1,500gを直径25.4mmの鋼鉄製反応管に充填し、イソ酪酸:酸素:水蒸気:窒素=5.0:10.0:10.0:75.0(容量比)の混合ガスを空間速度2,000hr<sup>-1</sup>にて導入し、温度290℃で反応を行った。

結果を表 5 に示す。

## 比較例 18

実施例 22 において、触媒(1-3)の代わりに比較例 3 で得た触媒(1-7)を使用した以外は実施例 22 と同様にしてイソ酪酸の酸化脱水素反応を行った。

結果を表 5 に示す。(以下余白)

## 手 続 補 正 書 (自 発)

平成 2 年 2 月 16 日

特許庁長官 吉田文毅 殿

## 1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 2 2 0 3 8 0 号

## 2. 発明の名称

メタクリル酸製造用触媒およびその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 中 島 剛

(連絡先)

〒100

東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号

日本触媒化学工業株式会社 特許部

電話 03 - 506 - 7503

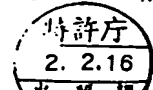


表 4	反応温度 (℃)	イソブチルアルデヒド 転化率(%)		メタクリル酸 選択率(%)	
		実施例 21	比較例 17	実施例 21	比較例 17
	290	100	100	68.0	14.5
	290	100	100	66.8	13.9
				68.0	14.5
				66.8	13.9

表 5	反応温度 (℃)	イソ酪酸 転化率(%)		メタクリル酸 選択率(%)	
		実施例 22	比較例 18	実施例 22	比較例 18
	290	99.5	98.7	80.5	80.1
	290			78.2	77.2

## 4. 補正の対象

- (1) 明細書の特許請求の範囲の欄  
(2) 明細書の発明の詳細な説明の欄

## 5. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。  
(2) 明細書の第8頁下から第2行～第1行において、  
「……ジルコニウムおよびセレン……」  
を  
「……ジルコニウム、セリウムおよびセレン……」に訂正する。

12のとき、 $b = 0.5 \sim 4$ 、 $c = 0 \sim 5$ 、 $d = 0 \sim 3$ 、 $e = 0 \sim 4$ 、 $f = 0.01 \sim 4$ であり、 $x$ はそれぞれの元素の酸化状態によって定まる数値である)で表される酸化物からなり、また

該触媒活性物質層が、上記式(1)で表される酸化物の各元素成分を含有する化合物を混合し、さらに必要に応じて加熱してスラリーまたは溶液を調製し、該スラリーまたは溶液を不活性担体に噴霧した後、焼成することによって形成したものであることを特徴とするメタクリル酸製造用触媒。

## (2) 触媒活性物質層が下記特性：

比表面積 =  $1 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、

細孔容積 =  $0.1 \sim 1 \text{ ml} / \text{g}$ 、

細孔径分布 =

$1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の細孔 20～70%

$0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 未満の範囲の細孔 20%以下

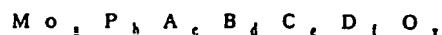
$0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 未満の範囲の細孔 20～70%

(全細孔容積に対する容量割合)

## 訂正後の特許請求の範囲

- (1) 不活性担体および該担体上に担持してなる触媒活性物質層からなるメタクリル酸製造用触媒であって、

該触媒活性物質層が、下記式(1)：



(ここで、Moはモリブデン、Pはリン、Aはヒ素、アンチモン、ゲルマニウム、ビスマス、ジルコニウム、セリウムおよびセレンから選ばれる少なくとも1種の元素、Bは銅、鉄、クロム、ニッケル、マンガン、コバルト、スズ、銀、亜鉛、パラジウム、ロジウムおよびテルルから選ばれる少なくとも1種の元素、Cはバナジウム、タングステンおよびニオブから選ばれる少なくとも1種の元素、Dはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびトリウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ および $x$ はそれぞれMo、P、A、B、C、DおよびOの原子比を表し、 $a =$

を有する請求項(1)に記載のメタクリル酸製造用触媒。

- (3) 請求項(1)の式(1)で表される酸化物の各元素成分を有する化合物を混合し、さらに必要に応じて加熱してスラリーまたは溶液を調製し、該スラリーまたは溶液を不活性担体に噴霧した後、焼成することを中心とする請求項(1)に記載のメタクリル酸製造用触媒の製造方法。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**